

10/612,145

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   8 月 1 9 日  
Date of Application:

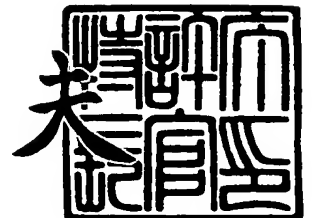
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 3 8 0 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 3 8 0 6 5 ]

出   願   人            H O Y A 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 3 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1846

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/00

【発明の名称】 近赤外光吸収ガラス、近赤外光吸収素子、近赤外光吸収  
フィルターおよび近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 山根 理恵

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 蜂谷 洋一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 鄒 学禄

【特許出願人】

    【識別番号】 000113263

    【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

    【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

    【識別番号】 100080850

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中村 静男

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2002-196785

    【出願日】 平成14年 7月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006976

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 近赤外光吸収ガラス、近赤外光吸収素子、近赤外光吸収フィルターおよび近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン%表示で、 $P^{5+}$  23～41%、 $Al^{3+}$  4～16%、 $Li^{+}$  11～40%、 $Na^{+}$  3～13%、 $R^{2+}$  12～53%（ただし、 $R^{2+}$ は $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ および $Zn^{2+}$ の合計量）、および $Cu^{2+}$  2.6～4.7%を含むと共に、アニオン成分として $F^{-}$ および $O^{2-}$ を含むことを特徴とする近赤外光吸収ガラス。

【請求項2】 カチオン成分として、 $Zn^{2+}$ を含む請求項1に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項3】 アニオン%表示で、 $F^{-}$  25～48%および $O^{2-}$  52～75%を含む請求項1または2に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項4】 実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満であることを特徴とする近赤外光吸収ガラス。

【請求項5】 液相温度が750℃以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項6】 厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの分光透過率において、透過率50%を示す波長が630nm未満、この波長よりも長波長側の透過率が50%未満、前記波長よりも短波長側の透過率が50%超であって、液相温度における粘度が0.5Pa・s以上であることを特徴とする近赤外光吸収ガラス。

【請求項7】 銅含有フッリン酸塩ガラスである請求項4ないし6のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラスからなる近赤外光吸収素子。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の近赤外光吸収ガラスからなるガラス板を備えたことを特徴とする近赤外光吸収フィルター。

【請求項 10】 710℃以下の熔融ガラスを成形、冷却して請求項 6 に記載の近赤外光吸収ガラスからなるガラス成形体を作製することを特徴とする近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、近赤外光吸収ガラス、近赤外光吸収素子、近赤外光吸収フィルターおよび近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、CCDなどの固体撮像素子の色感度補正などに用いられる近赤外光吸収フィルター等に好適な、耐候性や成形性に優れる近赤外光吸収ガラス、並びに該ガラスからなる近赤外光吸収素子およびデジタルカメラやVTRカメラなどの色補正フィルター等として用いられる近赤外光吸収フィルター、さらには前記近赤外光吸収ガラスからなるガラス成形体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

デジタルカメラやVTRカメラに用いられるCCDなどの固体撮像素子の分光感度は、可視域から1100nm付近の近赤外域にわたる。したがって、近赤外域を吸収するフィルターを用いて人間の視感度に近似させる画像を得ている。この目的のフィルターガラスとして、燐酸塩ガラスにCuOを添加したガラスが用いられてきたが、燐酸塩ガラスは耐候性が悪く、長期間高温高湿に曝すとガラス表面のあれや白濁が生じるという欠点があった。そのためフッ素成分を含み耐候性に優れるフッ燐酸塩ガラスを基本組成とした近赤外光吸収フィルターガラスが開発され、市販されている。

この種のガラスとしては、例えばフッ燐酸塩ガラスにCuOを添加した近赤外光吸収フィルターガラスが開示されている（特開平2-204342号公報）。

【0003】

ところで、近年、デジタルカメラやVTRカメラの小型化により、カメラの光

学系も省スペースが求められている。それに伴って、近赤外光吸収フィルターガラスも薄板化が望まれている。しかしながら、従来の近赤外光吸収フィルターガラスをそのまま薄板化すると、近赤外光吸収も小さくなり、所望の分光特性が得られない。そのため、着色成分を増量して薄板化による吸収低下を補うことが必要になる。しかしながら、上記従来の近赤外光吸収フィルターガラスはCuの濃度を高くするとCuの価数が増え、400nm付近の透過率が低下して青緑色になるという問題があった。

#### 【0004】

例えば、特開平2-204342号公報には実施例2において、ガラス厚さ0.3mmの場合の透過率が示されているが、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス以外では、400nmの透過率が80%を大きく下回っている。すなわち、Cuを高濃度にしてガラスを薄板化すると、400nmの透過率が低下し、緑色になることを示している。この実施例ではAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で透過率悪化を改善しているが、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は有害成分であり、研磨スラッジや研磨廃液に含まれると公害の原因になるので好ましくない。

#### 【0005】

さらに、Cuを増量すると耐失透性が悪化し、ガラス中に結晶が析出しやすくなる上、液相温度が上昇しガラス成形が困難になる、液相温度における粘度が低下し、成形ガラス中で溶融ガラスの対流が起こり、脈理が生じやすくなるなどの問題があった。

#### 【0006】

他方、近赤外光吸収ガラスとして代表的な、フッリン酸塩ガラスでは、リン酸塩ガラスにフッ素を導入することにより、耐候性を向上させている。その一方、フッ素を導入すると、ガラス構造におけるリン酸の網目をフッ素が切断するため、ガラスの粘度が下がってしまう。また、フッ素の揮発により製造が難しいという欠点もあった。特に、フッリン酸塩ガラスに銅を添加した近赤外光吸収ガラスは、銅の添加量が多くなるほどガラスが不安定になり、液相温度が上昇するため、成形温度を高く設定する必要があった。成形温度を高くすると、低粘度のガラスを流し出すことになるため、成形型の中でガラスが激しく対流し、ガラス内部に強烈な

脈理が発生する。また成形温度が高いためフッ素の揮発が多くなり、成形中のガラス表面のフッ素濃度が減少するため、屈折率差が生じ、表面の脈理が発生しやすい。さらに、寸法が大きく厚いガラスを成形すると内部の冷却速度が遅くなり、ガラスの失透（結晶化）が発生しやすかった。それらの理由により、これまで高Cu濃度のフッ素リン酸塩ガラスは製品の安定性、歩留まりが非常に悪く、高コストである上、大量生産が難しかった。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の近赤外光吸収ガラスが有する欠点を克服し、有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、ガラスの厚みを薄くすることができ、かつ耐候性や成形性に優れた近赤外光吸収ガラスおよび該ガラスからなる近赤外光吸収素子と該ガラスを用いた近赤外光吸収フィルター、さらには上記近赤外光吸収ガラスからなる高品質のガラス成形体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する近赤外光吸収ガラスおよび特定の透過率特性を有する近赤外光吸収ガラスにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、

(1) カチオン%表示で、 $P^{5+}$  23～41%、 $Al^{3+}$  4～16%、 $Li^{+}$  11～40%、 $Na^{+}$  3～13%、 $R^{2+}$  12～53%（ただし、 $R^{2+}$ は $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ および $Zn^{2+}$ の合計量）、および $Cu^{2+}$  2.6～4.7%を含むと共に、アニオン成分として $F^{-}$ および $O^{2-}$ を含むことを特徴とする近赤外光吸収ガラス（以下、近赤外光吸収ガラスIと称す。）、

#### 【0010】

(2) カチオン成分として、 $Zn^{2+}$ を含む上記(1)項に記載の近赤外光吸収ガ

ラス、

(3) アニオン%表示で、 $F^-$  25～48%および $O^{2-}$  52～75%を含む上記(1)または(2)項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(4) 実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700 nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615 nmになる厚さが0.1～0.8 mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400 nmの透過率が80%以上、波長800～1000 nmの透過率が5%未満、波長1200 nmの透過率が20%未満であることを特徴とする近赤外光吸収ガラス（以下、近赤外光吸収ガラスIIと称す。）、

#### 【0011】

(5) 液相温度が750℃以下である上記(1)ないし(4)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(6) 厚さ0.5 mmに換算した場合に、波長400～700 nmの分光透過率において、透過率50%を示す波長が630 nm未満、この波長よりも長波長側の透過率が50%未満、前記波長よりも短波長側の透過率が50%超であって、液相温度における粘度が0.5 Pa・s以上であることを特徴とする近赤外光吸収ガラス（以下、近赤外光吸収ガラスIIIと称す。）、

#### 【0012】

(7) 銅含有フッリン酸塩ガラスである上記(4)ないし(6)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(8) 上記(1)ないし(7)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラスからなる近赤外光吸収素子、

#### 【0013】

(9) 上記(1)ないし(7)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラスからなるガラス板を備えたことを特徴とする近赤外光吸収フィルター、および

(10) 710℃以下の熔融ガラスを成形、冷却して上記(6)項に記載の近赤外光吸収ガラスからなるガラス成形体を作製することを特徴とする近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法を提供するものである。



## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明の近赤外光吸収ガラスには、以下に示す近赤外光吸収ガラス I、II および III の 3 つの態様があり、まず、近赤外光吸収ガラス I について説明する。

## 【0015】

本発明の近赤外光吸収ガラス I は、カチオン%表示で、 $P^{5+}$  23～41%、 $Al^{3+}$  4～16%、 $Li^{+}$  11～40%、 $Na^{+}$  3～13%、 $R^{2+}$  12～53%（ただし、 $R^{2+}$ は $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ および $Zn^{2+}$ の合計量）、および $Cu^{2+}$  2.6～4.7%を含むと共に、アニオン成分として $F^{-}$ および $O^{2-}$ を含むガラスである。

## 【0016】

このガラス I は、フッ磷酸塩ガラスであって、光吸収特性において重要な働きをする $Cu$ 濃度を変化させても $Cu$ の価数変化が起こりにくいベース組成に、所要の $Cu$ を添加することによって優れた近赤外域吸収特性と波長400nmにおける高い透過率を実現したものである。この観点から、ガラス中のアニオン成分が $F^{-}$ および $O^{2-}$ からなることが望ましい。

## 【0017】

以下にガラス I の組成限定理由について述べる。なお、ガラス I の説明に限らず、以下の説明では、カチオン成分の含有量をカチオン%により表示し、アニオン成分の含有量をアニオン%により表示するものとする。

## 【0018】

$P^{5+}$ はフッ磷酸塩ガラスの基本成分であり、赤外域の吸収をもたらす重要な成分である。23%未満では色補正機能が悪化して緑色を帯びる。逆に41%を超えると耐候性、耐失透性が悪化する。したがって $P^{5+}$ の含有量は23～41%に限定される。好ましくは25～40%である。

## 【0019】

$Al^{3+}$ はフッ磷酸塩ガラスの耐失透性を向上させる重要な成分である。4%未満では耐失透性が悪く、液相温度が高くなり高品質なガラスの溶解成形が困難になる。逆に16%を超えても耐失透性が悪化する。したがって $Al^{3+}$ の含有量は

4～16%に限定される。好ましくは8～16%である。

#### 【0020】

Li<sup>+</sup>はガラスの耐失透性を改善させる有用な成分であるが、11%未満ではその効果がなく、逆に40%を超えるとガラスの耐久性、加工性が悪化する。したがってLi<sup>+</sup>の含有量は11～40%に限定される。好ましくは11～25%である。

#### 【0021】

Na<sup>+</sup>もガラスの耐失透性を改善させる有用な成分であるが、3%未満ではその効果がなく、13%を超えるとガラスの耐久性、加工性が悪化する。したがってNa<sup>+</sup>の含有量は3～13%に限定される。好ましくは4～13%である。

#### 【0022】

R<sup>2+</sup> (Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>) はフッ燐酸塩ガラスにおいて、ガラスの耐失透性、耐久性、加工性を向上させる有用な成分である。R<sup>2+</sup>の合計は12%未満ではガラスの耐失透性、耐久性が劣化し、逆に53%を超えると耐失透性が悪化する。したがってR<sup>2+</sup>の含有量は12～53%に限定される。好ましくは15～35%である。

#### 【0023】

なお、Mg<sup>2+</sup>の好ましい範囲は2～6%、Ca<sup>2+</sup>の好ましい範囲は6～12%、Sr<sup>2+</sup>の好ましい範囲は4～9%、Ba<sup>2+</sup>の好ましい範囲は3～8%、Zn<sup>2+</sup>の好ましい範囲は0%より多く6%以下である。

#### 【0024】

Zn<sup>2+</sup>は任意成分ではあるが、耐失透性を向上させる上で含有させることが好ましい。この観点からZn<sup>2+</sup>の望ましい範囲は0%より多く6%以下であり、より望ましい範囲は2～6%である。

#### 【0025】

Cu<sup>2+</sup>は光吸収特性において重要な働きをする成分であり、2.6%未満では赤外吸収が小さく、厚さ0.5mmに換算した透過率が波長400～700nmの範囲において、透過率50%を示す波長が630nm以上となってしまう、固体撮像素子用のフィルターに用いた場合、良好な色補正が難しくなる。逆に4.

7%を超えると耐失透性が悪化する。したがって $\text{Cu}^{2+}$ の含有量は2.6~4.7%に限定される。好ましくは2.8~4.7%である。

#### 【0026】

なお、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ を任意成分として加えることができる。これらの成分は、ガラスの短波長域、特に波長400nmの透過率を向上させる上で有効な成分である。好ましい量はともに0~1%（カチオン%）、より好ましい量は、0.001~1%、さらに好ましい量は、0.001~0.1%である。 $\text{Sb}^{3+}$ と $\text{Ce}^{4+}$ を同時に導入する場合は、合計量を1%以下とするのが好ましい。 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ のうち、短波長域の透過率を向上させる上で特に有効なものは、 $\text{Sb}^{3+}$ であり、所要の目的を得る上からは、 $\text{Sb}^{3+}$ のみを導入することが好ましい。なお、 $\text{Sb}^{3+}$ （例えば $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）を導入することによって、ガラス原料に鉄などの不純物が混入していても、波長400nm付近の透過率の低下を防ぐことができる。

#### 【0027】

$\text{O}^{2-}$ はガラスIにおいて特に重要なアニオン成分である。52%未満では2価の $\text{Cu}^{2+}$ が還元され1価の $\text{Cu}^{+}$ となりやすく短波長域、特に400nm付近の吸収が大きくなってしまい、緑色を呈する傾向がある。したがって $\text{O}^{2-}$ の含有量は52~75%にすることが好ましく、53~75%とするのがより好ましい。

#### 【0028】

$\text{F}^{-}$ はガラスの融点を下げ、耐候性を向上させる重要なアニオン成分である。25%未満では耐候性が悪化しやすく、逆に48%を超えると $\text{O}^{2-}$ の含有量が減少するため1価の $\text{Cu}^{+}$ による400nm付近の着色を生じやすくなる。したがって $\text{F}^{-}$ の含有量は25~48%にするのが好ましく、25~47%にするのがより好ましい。

#### 【0029】

$\text{K}^{+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ は耐失透性の向上、ガラス粘度の調整、透過率の調整、清澄の目的で適宜用いることができる。これらの群から選ばれる少なくとも1種のカチオン成分を合計で5%未満加えることができる。好ましくは2%以下である。

## 【0030】

ガラス I の好ましい組成は上記のとおりであるが、以下、そのうちのいくつかを例示する。

## (1) ガラス I-a-1

25～48%のF<sup>-</sup>と52～75%のO<sup>2-</sup>を含むガラス I。

## (2) ガラス I-a-2

25～47%のF<sup>-</sup>と53～75%のO<sup>2-</sup>を含むガラス I。

## 【0031】

## (3) ガラス I-b-1

カチオン成分としてZn<sup>2+</sup>を含むガラス I。

## (4) ガラス I-b-2

P<sup>5+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>よりなるカチオン成分と、F<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>よりなるアニオン成分を含むガラス I。

## 【0032】

## (5) ガラス I-c-1

実質的にヒ素及び鉛を含まないガラス I。ただし、実質的に含まないとはガラス原料としてこれらの元素を使用しないことを意味する。不純物としても排除することが望ましい。

ヒ素、鉛は有害物質であり、環境影響上、排除することが好ましいが、このガラスによれば、研削、研磨、切断などの機械加工により生じる廃棄物（研磨スラッジや研磨廃液など）中に上記有害成分が含まれていないので、環境への影響を軽減することができる。

## 【0033】

## (6) ガラス I-c-2

実質的にヒ素、セリウム、鉛を含まないガラス I。

## (7) ガラス I-d-1

R<sup>2+</sup>成分として、Mg<sup>2+</sup> 2～6%、Ca<sup>2+</sup> 6～12%、Sr<sup>2+</sup> 4～9%、Ba<sup>2+</sup> 3～8%、Zn<sup>2+</sup> 0～6%を含むガラス I。

## 【0034】

## (8) ガラス I-d-2

R<sup>2+</sup>成分として、Mg<sup>2+</sup> 2～6%、Ca<sup>2+</sup> 6～12%、Sr<sup>2+</sup> 4～9%、Ba<sup>2+</sup> 3～8%、Zn<sup>2+</sup> 0%より多く6%以下を含むガラス I。

## (9) ガラス I-d-3

R<sup>2+</sup>成分として、Mg<sup>2+</sup> 2～6%、Ca<sup>2+</sup> 6～12%、Sr<sup>2+</sup> 4～9%、Ba<sup>2+</sup> 3～8%、Zn<sup>2+</sup> 2～6%を含むガラス I。

## 【0035】

## (10) ガラス I-e-1

カチオン成分として、P<sup>5+</sup> 25～40%、Al<sup>3+</sup> 8～16%、Li<sup>+</sup> 1～25%、Na<sup>+</sup> 4～13%、R<sup>2+</sup> 15～35%を含むガラス I。

## (11) ガラス I-e-2

カチオン成分として、P<sup>5+</sup> 25～40%、Al<sup>3+</sup> 8～16%、Li<sup>+</sup> 1～25%、Na<sup>+</sup> 4～13%、R<sup>2+</sup> 15～35%、Zn<sup>2+</sup> 0%より多く6%以下を含むガラス I。

## 【0036】

## (12) ガラス I-e-3

カチオン成分として、P<sup>5+</sup> 25～40%、Al<sup>3+</sup> 8～16%、Li<sup>+</sup> 1～25%、Na<sup>+</sup> 4～13%、R<sup>2+</sup> 15～35%、Zn<sup>2+</sup> 2～6%を含むガラス I。

## (13) ガラス I-f

カチオン成分として、Cu<sup>2+</sup> 2.8～4.7%を含むガラス I。

## 【0037】

## (14) ガラス I-g-1

カチオン成分として、Sb<sup>3+</sup> 0～1%を含むガラス I。

## (15) ガラス I-g-2

カチオン成分として、Sb<sup>3+</sup> 0.001～0.1%を含むガラス I。

## 【0038】

次にガラス I の特性について説明する。

### 〈透過率特性〉

ガラスの透過率は厚みによって変化するが、均質なガラスであれば、光の透過する方向におけるガラスの厚さと透過率がわかれば、所定の厚さの透過率を計算によって求めることができる。ガラス I の好ましい透過率特性は、厚さ 0.5 mm に換算した場合、波長 400 ~ 700 nm の分光透過率において透過率が 50 % を示す波長が [以下、 $\lambda_{50}$  (0.5 mm) と記す。] 630 nm 未満である。なお、上記分光透過率を測定する際には、両面とも光学研磨された試料を用いる。上記透過率は外部透過率と呼ばれるもので、試料の表面反射による透過率の減少分も含む。また、波長 400 ~ 700 nm において、 $\lambda_{50}$  ( $t = 0.5$  mm) が一波長のみ存在することが望ましい。また、波長 400 ~ 700 nm において、 $\lambda_{50}$  ( $t = 0.5$  mm) よりも短波長側の任意の波長で透過率が 50 % より高く、 $\lambda_{50}$  ( $t = 0.5$  mm) よりも長波長側の任意の波長で透過率が 50 % より低いことが望ましい。

### 【0039】

厚さ 0.5 mm に換算した場合に、上記透過率が 50 % 以上となる波長域の長波長端が 630 nm 未満であることが好ましく、前記長波長端が 605 ~ 625 nm の範囲にあることがより好ましい。さらに、前記厚さに換算した場合に、波長 400 nm における透過率が 80 % 以上であることがさらに好ましい。このような特性によって良好な色補正機能が付与される。

### 【0040】

また、波長 400 ~ 700 nm の分光透過率において透過率が 50 % を示す波長が 615 nm になる厚さが 0.1 ~ 0.8 mm の範囲にあって、前記厚さにおける波長 400 nm の透過率が 80 % 以上、波長 800 ~ 1000 nm の透過率が 5 % 未満、波長 1200 nm の透過率が 20 % 未満であることが好ましい。さらに、波長 400 ~ 700 nm の分光透過率において透過率が 50 % を示す波長 ( $\lambda_{50}$ ) が 615 nm になる厚さが 0.3 ~ 0.6 mm の範囲にあることが好ましく、当該厚さにおいて上記透過率特性を備えることがより好ましい。

### 【0041】

本発明の近赤外光吸収ガラス I の分光透過率曲線は図 1 に示すものに代表され

る。 $\lambda_{50}$ が波長615 nmになる厚さに換算した場合に、 $\lambda_{50}$ となるもう一つの波長が紫外域に存在する。可視域の $\lambda_{50}$ を $\lambda_{50}$ （可視）とし、紫外域の $\lambda_{50}$ を $\lambda_{50}$ （紫外）とすると、 $\lambda_{50}$ （紫外）は概ね320～360 nmの範囲に存在することが好ましい。 $\lambda_{50}$ （紫外）から $\lambda_{50}$ （可視）の波長域において、波長が長くなるに伴い透過率が単調に増加した後、単調に減少して $\lambda_{50}$ （可視）において50%となる。この範囲において、透過率は50%以上を示す。これはガラスの厚みに関係ない。さらに前記厚さにおいて、波長400 nmの透過率が80%以上であることが好ましい。 $\lambda_{50}$ （可視）から波長800 nmにかけて波長が長くなるに伴い、透過率は単調に減少する。波長400～1200 nmの分光透過率において、波長800～1000 nmの波長域における透過率が最も低くなる。この領域は、近赤外域であるが半導体撮像素子の感度が十分低くなっていないので、色補正用フィルターの透過率を十分低く抑える必要がある。波長1000～1200 nmにおける半導体撮像素子の感度は波長1000 nmよりも短い波長域に比べると低下しているので、透過率の上限は緩和される。したがって、透過率が所定以下であれば、波長1000～1200 nmにおいて波長とともに透過率が単調に増加しても構わない。

#### 【0042】

なお、近赤外光吸収ガラスIの屈折率 $n_d$ は1.5付近、アッペ数 $\nu_d$ は74.5付近が得られる。

これらの透過率特性により、近赤外光吸収ガラスIを用いたフィルターは固体撮像素子などの色補正を良好に行うことができる。

#### 【0043】

##### 〈耐候性〉

長期的な使用に耐えるためには、優れた耐候性が必要である。耐候性が低いとガラス表面に曇りが発生し、光学フィルターなどの用途に耐えられないものになってしまう。

#### 【0044】

近赤外光吸収ガラスIは優れた透過率特性と耐候性を兼ね備えている。耐候性は光学研磨したガラス試料を80℃、相対湿度90%の高温高湿槽中に1000

時間保持した後、試料の光学研磨された表面の焼け状態を目視観察して調べる。その結果、焼け状態が観察されなければ長期的な使用に十分耐え得る良好な耐候性を確認できる。近赤外光吸収ガラス I は上記条件のもと焼け状態は観察されず、良好な耐候性を有していることが確認されている。

#### 【0045】

##### 〈耐失透性〉

近赤外光吸収ガラス I は光学フィルターなどに使用されるため、上記のように制御された透過率特性を備えている。しかし、製造過程でガラス中に結晶が発生すると透過率特性に悪影響を及ぼす。したがって、耐失透性は近赤外光吸収ガラス I が備えるべき重要な特性である。耐失透性は液相温度によって評価できる。耐失透性の向上は液相温度の低下に対応する。液相温度が高くなると、熔融ガラスから、近赤外光吸収ガラス I よりなるガラス成形体を成形する際、失透しないように成形温度を高くしなければならない。それに伴い、ガラスの成形が困難になったり、成形時のガラスの粘性が低下し、ガラス成形体となる熔融ガラス中で対流がおきて脈理が発生したり、ガラスからの揮発が著しくなり、ガラス成形体表面が変質したり、揮発物が成形型に付着して汚染するといった問題が生じる。

#### 【0046】

従来ガラスでは上記透過率特性を付与するため、Cu の量を増加させると液相温度が上昇し、上記諸問題が発生する。それに対し、近赤外光吸収ガラス I は良好な透過率特性を備えつつ、液相温度を 750℃以下に抑えることができるが、720℃以下に抑えることが好ましく、700℃以下に抑えることがより好ましく、690℃以下に抑えることがさらに好ましく、680℃以下に抑えることがより一層好ましく、670℃以下に抑えることがさらに一層好ましく、650℃以下に抑えることが特に好ましい。液相温度がこの範囲であれば、成形条件の選択範囲が広がるとともに、良好な近赤外光吸収ガラスが得られやすくなる。

#### 【0047】

液相温度の測定は、白金坩堝に入れられた複数のガラス試料を用意し、これらを一定の間隔の異なる温度下に 1 時間保持する。その後、試料中の結晶を顕微鏡などで観察し、結晶が消失する温度の上限をもって液相温度とすればよい。



## 【0048】

また、近赤外光吸収ガラス I のガラス転移温度は、一般に 550℃ 以下であるので、精密プレス成形（モールド成形）によって成形後に光学機能面に研削や研磨などの機械加工を施すことなしに、レンズ、回折格子などの光学素子を成形することもできる。

## 【0049】

次に、本発明の近赤外光吸収ガラス II について説明する。

本発明の近赤外光吸収ガラス II は、実質的にヒ素および鉛を含まず、波長 400～700 nm の分光透過率において透過率が 50% を示す波長 ( $\lambda_{50}$ ) が 615 nm になる厚さが 0.1～0.8 mm の範囲にあって、前記厚さにおける波長 400 nm の透過率が 80% 以上、波長 800～1000 nm の透過率が 5% 未満、波長 1200 nm の透過率が 20% 未満のガラスである。

## 【0050】

ここで、実質的にヒ素、鉛を含まないとは、前述の近赤外光吸収ガラス I の説明において触れたように、ガラス原料として使用しないということであって、不純物としても排除することが望ましい。

## 【0051】

上記透過率特性によれば、ガラスの厚みを薄くしても、固体撮像素子の色補正用フィルターなどに良好に適用できる。この観点から、前記厚さにおいて透過率 50% となる波長域の長波長端が 615 nm であることが好ましい。また、波長 400～700 nm の分光透過率において透過率が 50% を示す波長が 605～625 nm の範囲にある場合、近赤外光吸収ガラス II の厚さが 0.1～0.8 mm の範囲にあることが好ましい。

## 【0052】

また、波長 400～700 nm の分光透過率において透過率が 50% を示す波長が 615 nm になる厚さが 0.1～0.8 mm の範囲にあって、前記厚さにおける波長 400 nm の透過率が 80% 以上、波長 800～1000 nm の透過率が 5% 未満、波長 1200 nm の透過率が 20% 未満であることが好ましい。さらに、波長 400～700 nm の分光透過率において透過率が 50% を示す波長

が 615 nm になる厚さが 0.3 ~ 0.6 mm の範囲にあることが好ましく、当該厚さにおいて上記透過率特性を備えることがより好ましい。

さらに、前述の近赤外光吸収ガラス I が好ましい透過率特性として備える諸特性を近赤外光吸収ガラス II も備えることが好ましい。

#### 【0053】

当該近赤外光吸収ガラス II の具体的な組成としては、銅含有のフッ燐酸塩ガラスを挙げることができる。

より好ましい組成は近赤外光吸収ガラス I と同様であり、中でも好ましい組成は、前記のガラス I - a ~ f の各ガラスである。これらの好適な組合せについても近赤外光吸収ガラス I の説明で触れたとおりである。

#### 【0054】

当該近赤外光吸収ガラス II においても近赤外光吸収ガラス I と同様の理由により、液相温度が 750℃ 以下であることが好ましいが、720℃ 以下に抑えることが好ましく、700℃ 以下に抑えることがより好ましく、690℃ 以下に抑えることがさらに好ましく、680℃ 以下に抑えることがより一層好ましく、670℃ 以下に抑えることがさらに一層好ましく、650℃ 以下に抑えることが特に好ましい。液相温度の測定は近赤外光吸収ガラス I の説明と同様である。耐候性についても近赤外光吸収ガラス I と同様である。

#### 【0055】

次に、本発明の近赤外光吸収ガラス I、II の製造方法について、一例を挙げて説明する。

本発明の近赤外光吸収ガラス I、II は、ともに従来の銅含有フッ燐酸塩ガラスと同様の方法で製造される。すなわち、燐酸塩、フッ化物、炭酸塩、硝酸塩、酸化物などの原料を適宜用いて、所望の組成になるよう原料を秤量し、混合した後、白金坩堝中にて 750 ~ 900℃ にて溶解する。好ましくは 850℃ 以下である。その際、フッ素成分の揮発を抑制するため白金等の蓋を用いることが望ましい。また、溶解雰囲気は大気中で問題ないが、Cu の価数変化を抑えるため酸素雰囲気にするか、熔融ガラス中に酸素をバブリングするのが好ましい。熔融状態のガラスは、攪拌、清澄によって泡も含まない均質化された熔融ガラスとなる。

## 【0056】

熔融状態のガラスを攪拌、清澄を行った後、ガラスを流し出して成形する。ガラスを流し出す際は液相温度付近の温度まで降温し、ガラスの粘度を高めてから行う方が流し出したガラスの対流が起こりにくく、脈理が生じにくい。

ガラスの成形方法は、キャスト、パイプ流出、ロール、プレスなど従来から用いられている方法を使用できる。成形されたガラスは予めガラスの転移点付近に加熱されたアニール炉に移し、室温まで徐冷される。

## 【0057】

次に、本発明の近赤外光吸収ガラスIIIは、厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの分光透過率において、透過率50%を示す波長が630nm未満、この波長よりも長波長側の透過率が50%未満、前記波長よりも短波長側の透過率が50%超であって、液相温度における粘度が0.5Pa・s以上である。

## 【0058】

厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの範囲において、透過率50%を示す波長 $[\lambda_{50}(t=0.5\text{mm})]$ を境に長波長側の透過率を50%未満とすることにより、良好な近赤外光吸収特性を付与することができる。また、 $\lambda_{50}(t=0.5\text{mm})$ よりも短波長側の透過率を50%超とすることにより、良好な可視光透過特性を付与することができる。可視光透過特性をより良好にするため、厚さ0.5mmに換算した400nmにおける分光透過率が80%以上であることが望ましい。良好な近赤外光吸収特性と可視光透過特性を付与することにより、薄肉であっても十分な色補正機能を有する近赤外光吸収ガラスを提供することができる。この色補正機能は、後述するように固体撮像素子、特にCCDなどの半導体撮像素子の色補正に好適なものである。該近赤外光吸収ガラスIIIの光透過率特性について詳述する前に、このガラスIIIの他の性質について説明する。

## 【0059】

近赤外光吸収ガラスは、主として光学ガラスとして使用されるものであり、極めて高い品質が要求される。そのため、ガラスの脈理や失透などの欠点を排除す

る必要がある。脈理は、様々な要因によって生じるが、熔融されたガラスを成形する際、粘性流動する温度範囲におけるガラスの対流が主な要因になっていると考えられる。成形時の粘性が低いと上記対流が顕著になり、脈理が発生しやすくなる。一般にガラスの粘度は、温度が低下すると増加する傾向を示すことから、成形時の温度を下げればガラスの対流を低減できる。しかし、熔融ガラスの温度を低下させると、結晶化によるガラスの失透の危険性が増大する。つまり、脈理と失透をともに防止するには、耐失透性の指標となる液相温度におけるガラスの粘性に注目しなければならない。

#### 【0060】

本発明の近赤外光吸収ガラスIIIにおいては、液相温度におけるガラスの粘度が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である性質を付与すれば、成形時にガラスを失透させずに、ガラスの対流による脈理を防止することができる。好ましくは液相温度におけるガラスの粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、さらに好ましくは液相温度におけるガラスの粘度が $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。

#### 【0061】

また、上記脈理、失透を解消する上から、液相温度が $690^\circ\text{C}$ 以下とすることが好ましく、 $680^\circ\text{C}$ 以下とすることがより好ましく、 $670^\circ\text{C}$ 以下とすることがさらに好ましく、 $650^\circ\text{C}$ 以下とすることがより一層好ましい。

#### 【0062】

当該近赤外光吸収ガラスIIIとしては、銅含有フッ磷酸塩ガラスが好ましい。フッ磷酸塩ガラスでは、磷酸塩ガラスにフッ素を導入することにより、耐候性を向上させている。

なお、光透過率特性を良好にしたり、脱泡清澄の観点からヒ素の導入も考えられるが、ヒ素は毒性を示す物質であるので環境上への配慮からヒ素を実質的に含まないガラスが望ましい。同様に鉛を実質的に含まないガラスが望ましい。

#### 【0063】

当該近赤外光吸収ガラスIIIは、液相温度におけるガラス粘度が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。そのため、液相温度付近の温度で成形しても成形型中におけるガラスの対流が抑えられる。特に、上記の銅含有フッ磷酸塩ガラスでは所要の光透

過率特性を付与するため、銅の濃度を高くしても、上記粘性特性によってガラスの対流が抑えられ、脈理発生を防止することができる。しかも液相温度を690℃以下にすることができるので、フッ素の揮発が少なく、成形ガラスの表面脈理が抑えられる。

なお、当該近赤外光吸収ガラスIIIの好ましい組成としては、前述の近赤外光吸収ガラスIの組成と同じものを挙げることができる。

#### 【0064】

次に、近赤外光吸収ガラスIIIの特性について説明する。

##### 〈透過率特性〉

近赤外光吸収ガラスIIIの透過率特性は、上記のように、厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの分光透過率において $\lambda_{50}$  ( $t=0.5$  mm) が630nm未満である。また、波長400～700nmにおいて、 $\lambda_{50}$  ( $t=0.5$  mm) が一波長のみ存在することが望ましい。また、波長400～700nmにおいて、 $\lambda_{50}$  ( $t=0.5$  mm) よりも短波長側の任意の波長で透過率が50%より高く、 $\lambda_{50}$  ( $t=0.5$  mm) よりも長波長側の任意の波長で透過率が50%より低い。 $\lambda_{50}$  ( $t=0.5$  mm) が605～625nmの範囲にあることがより好ましい。さらに、前記厚さに換算したときに、波長400nmにおける透過率が80%以上であることが好ましい。このような特性によって良好な色補正機能が付与される。

#### 【0065】

また、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあつて、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満であることが好ましい。さらに、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.3～0.6mmの範囲にあることが好ましく、当該厚さにおいて上記透過率特性を備えることがより好ましい。

#### 【0066】

本発明の近赤外光吸収ガラスIIIの分光透過率曲線は前記図1に示すものに代

表される。前述の近赤外光吸収ガラス I の場合と同様に、透過率が 50% になる波長 ( $\lambda_{50}$ ) が 615 nm になる厚さに換算した場合、 $\lambda_{50}$  となるもう一つの波長が紫外域に存在する。可視域の  $\lambda_{50}$  を  $\lambda_{50}$  (可視) とし、紫外域の  $\lambda_{50}$  を  $\lambda_{50}$  (紫外) とすると、 $\lambda_{50}$  (紫外) は概ね 320~360 nm の範囲に存在することが好ましい。 $\lambda_{50}$  (紫外) から  $\lambda_{50}$  (可視) の波長域において、波長が長くなるにつれて透過率が単調に増加した後、単調に減少して  $\lambda_{50}$  (可視) において 50% となる。この範囲において、透過率は 50% 以上を示す。これはガラスの厚みに関係ない。さらに前記厚さにおいて、波長 400 nm の透過率が 80% 以上であることが好ましい。 $\lambda_{50}$  (可視) から波長 800 nm にかけて波長が長くなるにつれて、透過率は単調に減少する。波長 400~1200 nm の分光透過率において、波長 800~1000 nm の波長域における透過率が最も低くなる。この領域は、近赤外域であるが半導体撮像素子の感度が十分低くないので、色補正用フィルターの透過率を十分低く抑える必要がある。波長 1000~1200 nm における半導体撮像素子の感度は波長 1000 nm よりも短い波長域に比べると低下しているので、透過率の上限は緩和される。したがって、透過率が所定以下であれば、波長 1000~1200 nm において波長とともに透過率が単調に増加しても構わない。

#### 【0067】

なお、近赤外光吸収ガラス III の屈折率  $n_d$  は 1.5 付近、アッペ数  $V_d$  は 4.5 付近が得られる。

これらの透過率特性により、本発明の近赤外光吸収ガラス III を用いたフィルターは固体撮像素子などの色補正を良好に行うことができる。

また、当該近赤外光吸収ガラス III は、前述の近赤外光吸収ガラス I と同様に良好な耐候性を有している。

#### 【0068】

##### 〈耐失透性〉

当該近赤外光吸収ガラス III は光学フィルターなどに使用されるため、上記のように制御された透過率特性を備えている。しかし、製造過程でガラス中に結晶が発生すると透過率特性に悪影響を及ぼす。したがって、前述のガラス I におい

て説明したように、耐失透性は近赤外光吸収ガラスが備えるべき重要な特性であり、耐失透性は液相温度によって評価できる。耐失透性の向上は液相温度の低下に対応する。液相温度が高くなると、熔融ガラスから上記近赤外光吸収ガラスよりなるガラス成形体を成形する際、失透しないように成形温度を高くしなければならない。それに伴い、ガラスの成形が困難になったり、成形時のガラスの粘性が低下し、ガラス成形体となる熔融ガラス中で対流がおきて脈理が発生したり、ガラスからの揮発、特にフッ素の揮発が著しくなり、成形中のガラス表面のフッ素濃度が減少するため、屈折率差が生じ表面の脈理が発生しやすい。また、ガラス成形体表面が変質したり、揮発物が成形型に付着して汚染するといった問題が生じる。さらに、寸法が大きく厚いガラスを成形すると内部の冷却速度が遅くなり、ガラスの失透（結晶化）が発生しやすいという問題があった。

#### 【0069】

従来のガラスでは上記透過率特性を付与するため、銅の量を増加させると液相温度が上昇してしまい、上記諸問題が発生してしまう。

これに対し、近赤外光吸収ガラスIIIの液相温度をガラスの粘度が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を示す温度以下とすることにより、上記問題を解決することができ、高品質の近赤外光吸収ガラスを提供することができる。好ましい液相温度は、 $690^\circ\text{C}$ 以下である。液相温度がこの範囲であれば、成形条件の選択範囲が広がるとともに、高品質な近赤外光吸収ガラスが得やすくなる。

#### 【0070】

また、当該近赤外光吸収ガラスIIIのガラス転移温度は $550^\circ\text{C}$ 以下であるので、精密プレス成形（モールド成形）によって成形後に光学機能面に研削や研磨などの機械加工を施すことなしにレンズ、回折格子などの光学素子を成形することもできる。

#### 【0071】

次に、本発明の近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法について説明する。

本発明の近赤外光吸収ガラス成形体の製造方法においては、 $700^\circ\text{C}$ 未満の熔融ガラスを成形、冷却して、近赤外光吸収ガラスIIIからなるガラス成形体を作製する。

## 【0072】

## 〈ガラスの溶解〉

ガラスの溶解については、前述の近赤外光吸収ガラス I、II の製造方法において説明したとおりである。

## 【0073】

## 〈溶融ガラスを用いた成形〉

上記近赤外光吸収ガラス III は、液相温度におけるガラス粘度が  $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上である。そのため、液相温度付近の温度で成形しても成形型中におけるガラスの対流が抑えられる。特に、上記銅含有フッ燐酸塩ガラスでは銅濃度が高いにもかかわらず、上記特性を備えているため、上記対流が抑えられ、脈理発生を防止することができる。しかも液相温度を  $690^\circ\text{C}$  以下とすることができるので、フッ素の揮発が少なく、成形ガラスの表面脈理が抑えられる。さらに上記特性を有するため耐失透性に優れ、板厚のブロック成形によっても均質なガラスを製造することができる。

## 【0074】

近赤外光吸収ガラス III からなるガラス成形体を成形するには、均質化された溶融ガラスを流し出して成形する。流し出す際の溶融ガラスの温度は、液相温度～液相温度  $+20^\circ\text{C}$  を目安にするとよい。溶融ガラスを流し出す際は、液相温度付近の温度まで降温し、ガラスの粘度を高めてから行くと、流し出したガラスの対流が起こりにくく、脈理が生じにくい。ガラスの成形は  $710^\circ\text{C}$  以下で行われる。好ましくは  $700^\circ\text{C}$  以下、さらに好ましくは  $680^\circ\text{C}$  以下、より一層好ましくは  $660^\circ\text{C}$  以下である。

## 【0075】

ガラスの成形方法は、溶融ガラスを鋳型に鋳込むキャスト成形、溶融ガラスをパイプから流出し、所望の重量分を分離してガラス塊に成形する方法、ロール成形、プレス成形などを例示できる。

## 【0076】

当該近赤外光吸収ガラス III は、成形性、耐失透性に優れているので、板厚、大判のブロック成形ができる。そのため、精度のよいスライス技術と組み合わせ



ると、薄肉の大判ガラスを安価に提供することができる。

#### 【0077】

このような成形の一例を以下に示す。平坦かつ水平な底面と、この底面を挟んで互いに平行に対抗する一对の側壁と、一对の側壁の間に位置する一方の開口部を塞ぐ堰板によって構成された鋳型を用意する。この鋳型に白金合金製のパイプから一定の流出スピードで均質化された熔融ガラスを鋳込む。鋳込まれた熔融ガラスは鋳型内に広がり、一对の側壁によって一定の幅に規制されたガラス板に成形される。成形されたガラス板は、鋳型の開口部から連続的に引き出されていく。ここで鋳型の形状、寸法、熔融ガラスの流出スピードなどの成形条件を適宜設定することにより、大判かつ肉厚のガラスブロックを成形することができる。この成形では、板の厚みは鋳型中の熔融ガラスの深さによって決まる。板を厚くするには、熔融ガラスの深さを深くしなければならない。このように熔融ガラスの深さが深いところにパイプより熔融ガラスを連続的に供給するため、低粘性の熔融ガラスを流し込むと脈理の要因となるガラスの対流が顕著になってしまう。しかし、当該近赤外光吸収ガラスIIIを使用すれば、成形中にガラスを失透させることなく、比較的高粘性でガラスの流し込みを行うことができるので、対流などによる脈理の発生を防止することができる。したがって、板厚を厚くしても脈理や失透などの欠点のないガラスブロックを作製することができる。

#### 【0078】

成形されたガラス成形体は、予めガラスの転移点付近に加熱されたアニール炉に移され、室温まで徐冷される。徐冷によって歪が除かれたガラス成形体には精度のよいスライス、研削、研磨加工が施される。この際、中途半端に薄い成形ガラスを両面研削研磨で薄板に加工するよりも、板厚のガラス材料を精度良くスライスする方が削りしろが少なく、総合的にコストも安くなるため好ましい。

#### 【0079】

次に、本発明の近赤外光吸収素子は、前述の本発明の近赤外光吸収ガラスI、IIまたはIIIからなる光学素子であって、近赤外光吸収フィルターに使用される薄板状のガラス素子や、レンズなどを例示することができる。これらの素子は固体撮像素子の色補正用に好適であり、その成形方法としては上記成形方法や上記

成形方法によって得られた成形体に切断、切削、研削、研磨などの機械加工を施す方法、ガラス I、II またはガラス III からなるプリフォームを成形し、このプリフォームを加熱、軟化してプレス成形する方法（特に光学機能面に研削、研磨などの機械加工を施すことなしに最終製品をプレス成形する精密プレス成形法）などを例示することができる。

#### 【0080】

これらの近赤外光吸収素子は、近赤外光吸収ガラス I、II またはガラス III からなるので、薄くしても良好な色補正機能を有し、優れた耐失透性、耐候性を備えている。なお、近赤外光吸収素子の厚さ（透過光の入射面と出射面の間隔）は当該素子の透過率特性を考慮して決められるが、概ね 0.1～0.8 mm の間で決めることが望ましく、0.3～0.6 mm の間で決めることがより望ましい。さらに  $\lambda_{50}$  が 605～625 nm の範囲にあることが好ましく、615 nm であることが特に好ましい。このような近赤外光吸収素子を得るためには、近赤外光吸収ガラス I、II または III の組成を調整し、上記特性が得られる厚みに加工すればよい。

#### 【0081】

次に近赤外光吸収フィルターについて一例を示しながら説明する。このフィルターは両面が光学研磨された近赤外光吸収ガラス I、II または III からなる板状の近赤外光吸収素子を備えており、この素子によってフィルターの色補正機能が付与される。この素子の片面には、両面とも光学研磨された板状の水晶が貼り合わされている。水晶の片面には可視光を透過し両面とも光学研磨された板状の光学ガラス、例えば BK-7 が貼り合わされている。このような構造によって近赤外光吸収フィルターは構成されるが、薄板状光学ガラスの片面にもう一枚、可視光を透過し両面とも光学研磨された板状の光学ガラス（例えば BK-7）を貼り合わせてもよい。フィルターの表面には必要に応じて光学多層膜を形成する。

#### 【0082】

このフィルターは固体撮像素子の撮影画像の色補正を行うため、固体撮像素子の受光面の前に配置される。このフィルターによれば、近赤外光吸収ガラス I、II または III からなる近赤外光吸収素子が使用されているので、良好な色補正機

能を備えつつ、フィルターの厚みを薄くすることができる。また、優れた耐候性を有する近赤外光吸収ガラス I、II または III からなる近赤外光素子を使用しているため、長期に使用しても表面焼けなどの劣化を防止することもできる。

### 【0083】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

### 【0084】

#### 実施例 1～12

ガラス原料として  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ などを、表1、表2に示される組成のガラスが得られるよう秤量混合し、白金製坩堝中に投入し、蓋をして  $790^\circ\text{C}$  から  $850^\circ\text{C}$  で溶解し、攪拌して脱泡、均質化を行った後、予熱した金型に流し出し、所定形状に成形した。得られたガラス成形体をガラス転移点付近に加熱したアニール炉に移し、室温まで徐冷した。得られたガラスからテストピースを切り出し、下記のようにして諸特性を測定した。

### 【0085】

ガラスの分光透過率は、厚さ  $0.5\text{ mm}$  のガラスの波長  $200\sim 1200\text{ nm}$  の透過率を、分光光度計を使用して測定した。このようにして得られた透過率を、波長  $615\text{ nm}$  において透過率  $50\%$  となるような厚みに換算した場合の各波長における透過率を算出した。

### 【0086】

熱膨張係数は、熱機械分析装置を用いて測定した  $100\sim 300^\circ\text{C}$  の平均線膨張係数である。

液相温度は、ガラスを白金坩堝に入れ、 $10^\circ\text{C}$  刻みで所定の温度に1時間保持した際に、結晶が消失する温度の上限から求めた。

### 【0087】

耐候性は、光学研磨したガラスサンプルを  $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $90\%$  の高温高湿槽中に  $1000$  時間保持した後のガラス表面のヤケ状態を目視観察し、ヤケが認

められないものを良好な耐候性（耐候性あり）とした。

#### 【0088】

実施例1～12の各ガラスの組成、波長615nmにおける透過率が50%となる厚み（ $\lambda_{50}$ =615nmとなる肉厚）、その厚みにおける波長400nm、600nm、800nm、900nm、1000nm、1200nmにおける透過率、厚さ0.5mmにおける波長400nm、600nm、800nm、900nm、1000nm、1200nmにおける透過率、液相温度LT、耐候性の良否を表1～表5に示す。いずれの実施例においても、 $\lambda_{50}$ =615nmの場合の肉厚における波長800～1000nmの透過率は5%未満であった。また、波長400～1200nmにおける分光透過率は、図1に示すものとほぼ同様のものとなった。

#### 【0089】

以上のことから、本発明のフッ燐酸塩ガラスは肉厚が薄く、色も改善され耐候性、耐失透性が優れているものとなった。

なお、得られた各ガラスのガラス転移温度は360℃付近、屈伏点は400℃付近であった。

#### 【0090】

##### 比較例1、2

ガラスIの組成範囲外の組成を有するガラスを2種類、上記実施例と同様に溶解し、攪拌して脱泡、均質化を行った後、所定形状に成形した。得られたガラス成形体をガラス転移点付近に加熱したアニール炉に移し、室温まで徐冷し、得られたガラスからテストピースを切り出して評価した。2種類のガラスの組成ならびに評価結果を比較例1、2として表1～表5に示す。表より明らかなように両比較例のガラスとも所望の透過率特性が得られず、液相温度が800℃以上と高かった。

#### 【0091】

【表 1】

表 1

		組 成							
		カチオン成分(カチオン%)							
		P <sup>5+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
実施例	1	24.26	8.09	21.68	7.72	5.66	11.99	8.75	7.48
	2	39.04	15.57	11.97	6.93	3.72	7.82	5.70	4.87
	3	30.32	4.26	39.54	5.37	2.87	6.05	4.41	3.77
	4	35.32	11.76	19.27	5.66	4.02	8.53	6.23	5.33
	5	28.20	9.40	20.29	12.99	4.19	8.85	6.47	5.53
	6	36.74	10.10	19.84	7.05	4.09	8.67	6.33	3.20
	7	28.34	11.38	23.51	7.48	4.01	8.44	6.16	5.28
	8	28.82	11.20	23.14	7.36	3.94	8.31	6.06	5.20
	9	28.82	13.94	23.26	7.40	3.06	6.46	4.70	4.03
	10	28.19	11.32	23.36	4.75	3.97	8.39	6.11	5.23
	11	28.21	14.00	23.33	7.43	4.00	8.37	6.11	5.23
	12	27.83	13.79	23.02	7.32	3.93	8.26	6.04	5.16
比較例	1	40.46	0.03	20.50	0.00	14.50	7.54	5.50	10.38
	2	38.54	10.59	20.83	0.00	4.29	9.08	9.11	3.38

【0092】

【表 2】

表 2

		組 成							
		カチオン成分(カチオン%)					アニオン成分(アニオン%)		
		Zn <sup>2+</sup>	R <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	カチオン 合計	F <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	アニオン 合計
実施例	1	0.00	33.88	4.37	0.00	100.00	46.20	53.80	100.00
	2	0.00	22.11	4.38	0.00	100.00	31.55	68.45	100.00
	3	0.00	17.10	3.41	0.00	100.00	27.32	72.68	100.00
	4	0.00	24.11	3.88	0.00	100.00	31.06	68.94	100.00
	5	0.00	25.04	4.08	0.00	100.00	38.96	61.04	100.00
	6	0.00	22.29	3.98	0.00	100.00	26.73	73.27	100.00
	7	2.06	25.95	3.34	0.00	100.00	39.91	60.09	100.00
	8	2.67	26.17	3.29	0.00	100.00	39.91	60.09	100.00
	9	5.34	23.60	2.96	0.01	100.00	40.94	59.06	100.00
	10	5.36	29.07	3.33	0.00	100.00	40.87	59.13	100.00
	11	0.00	23.71	3.33	0.00	100.00	40.77	59.23	100.00
	12	0.00	23.39	4.65	0.00	100.00	40.44	59.56	100.00
比較例	1	0.00	37.92	1.09	0.00	100.00	19.80	80.20	100.00
	2	0.00	25.86	4.18	0.00	100.00	25.69	74.31	100.00

【0093】

【表 3】

		表3 透過率特性						
		厚み0.5mmにおけるλ <sub>50</sub> (nm)	厚み0.5mmにおける透過率					
			波長400nmの透過率(%)	波長600nmにおける透過率(%)	波長800nmにおける透過率(%)	波長900nmにおける透過率(%)	波長1000nmにおける透過率(%)	波長1200nmにおける透過率(%)
実施例	1	591	80.2	42.2	0.2	0.2	0.4	5.8
	2	602	84.1	50.2	0.2	0.2	0.3	6.1
	3	605	86.0	53.2	0.2	0.2	0.4	5.1
	4	604	85.2	53.2	0.2	0.2	0.8	5.9
	5	598	83.8	49.6	0.2	0.2	0.4	7.2
	6	603	85.2	50.2	0.2	0.2	0.2	6.1
	7	609	84.2	55.5	0.2	0.2	1.0	14.2
	8	615	85.2	58.2	0.2	0.2	1.2	10.2
	9	615	85.2	57.8	0.2	0.2	1.4	11.2
	10	615	82.5	58.3	0.4	0.6	1.5	13.2
	11	608	86.2	53.2	0.2	0.2	1.2	11.8
	12	592	80.4	48.2	0.1	0.1	0.2	5.9
比較例	1	580	77.8	46.8	0.3	0.3	0.3	7.8
	2	574	58.0	37.0	0.3	0.3	0.3	4.4

【0094】

【表 4】

		透過率特性						
		厚み( $\lambda_{50}$ = 615nm) (mm)	厚み( $\lambda_{50}$ =615nm)における透過率					
			波長400nmの透過率(%)	波長600nmにおける透過率(%)	波長800nmにおける透過率(%)	波長900nmにおける透過率(%)	波長1000nmにおける透過率(%)	波長1200nmにおける透過率(%)
実施例	1	0.33	84.8	57.4	0.2	0.2	0.2	17.0
	2	0.42	84.9	57.1	0.2	0.2	0.4	11.5
	3	0.45	87.0	57.1	0.2	0.2	0.5	9.9
	4	0.44	82.2	57.5	0.2	0.2	1.1	11.8
	5	0.42	85.5	57.0	0.2	0.2	0.2	12.4
	6	0.44	86.3	57.6	0.2	0.2	0.2	10.2
	7	0.42	86.2	57.1	0.2	0.2	1.2	14.2
	8	0.50	85.2	58.2	0.2	0.2	1.2	10.2
	9	0.50	84.8	57.8	0.2	0.2	1.4	11.2
	10	0.50	82.5	58.3	0.2	0.2	1.5	13.2
	11	0.44	86.8	57.0	0.2	0.2	1.8	15.1
	12	0.34	84.8	56.0	0.3	0.3	0.3	19.4
比較例	1	0.38	83.9	59.8	0.3	0.3	0.3	22.4
	2	0.20	70.1	60.6	0.3	0.3	0.3	29.0

【0095】

【表 5】

表5		液相温度 LT(°C)	耐候性
実施例	1	750	やけなし
	2	750	やけなし
	3	750	やけなし
	4	750	やけなし
	5	750	やけなし
	6	750	やけなし
	7	670	やけなし
	8	650	やけなし
	9	630	やけなし
	10	670	やけなし
	11	690	やけなし
	12	720	やけなし
比較例	1	830	やけなし
	2	920	やけなし

## 【0096】

## 実施例 13

実施例 1～12と同様にして、ガラスを溶解、清澄、均質化し、鋳型に射込んで実施例 1～12と同様の組成を有するガラスからなるガラス板を成形した。このガラス板をスライスした後、両面に光学研磨を施して所望の厚みの薄板とした。この薄板をダイシング加工して前記厚みを有する所望の大きさの近赤外光吸収素子を得た。当該素子の厚みは波長  $615 \pm 10 \text{ nm}$  において透過率 50% となる肉厚とし、サイズは  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \sim 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  とした。次に、板状に加工された水晶と 2 枚の光学ガラス (BK-7) からなる薄板ガラスを準備し、それぞれの両面に光学研磨を施した。そして、近赤外光吸収素子、水晶、BK-7 製薄板ガラス 2 枚の順に積層されるように光学研磨された面で各薄板を貼り合わせ、最外表面に光学多層膜を設けて近赤外光吸収フィルターを作製した。このフィルターを固体撮像素子の受光面前側に配置して撮影された画像を観察した結果、良好な色補正がなされていることを確認した。

## 【0097】

## 実施例 14

実施例 1～12と同様にして、ガラスを溶解、清澄、均質化してガラス融液とし、白金製ノズルから流下させた。そして、適量のガラス融液を受け型に受けて

、球状のガラスプリフォームを成形した。成形されたプリフォームを一旦、室温まで冷却し、再度、窒素ガス、あるいは窒素と水素の混合ガスのような非酸化性雰囲気中で再加熱、軟化して、プレス成形型でプレスした。プレス成形型の成形面は予め、目的とする光学素子の形状を反転した形状に精密に加工され、上記プレス工程ではこれら成形面をガラスに精密に転写した。プレス成形型中でガラスが変形しない温度にまで冷却した後、プレス成形した光学素子を成形型から取り出し、アニールした。このようにして非球面レンズや回折格子などの光学素子を得ることができた。また、レンズ表面に回折格子を有する素子を精密プレス成形によって作ることもできる。

#### 【0098】

##### 実施例 15～19

実施例 1～12と同様にして、ガラス原料を溶解し、攪拌して脱泡、均質化を行った後、所定形状に成形した。得られたガラス成形体をガラス転移点付近に加熱したアニール炉に移し、室温まで徐冷し、得られたガラスからテストピースを切り出して評価した。

#### 【0099】

実施例 15～19の各ガラスの組成、液相温度における粘度、液相温度、耐候性の良否、波長 615 nm における透過率が 50% となる厚み ( $\lambda_{50}=615$  nm となる肉厚)、その厚みにおける波長 400 nm、600 nm、1200 nm における透過率、厚さ 0.5 mm における波長 400 nm、600 nm、1200 nm における透過率を表 6～表 9 に示す。いずれの実施例においても、 $\lambda_{50}$  ( $t=0.5$  mm) が 630 nm 未満、波長 400～1200 nm における分光透過率は、図 1 に示すものとほぼ同様のものとなった。

#### 【0100】

また、液相温度はすべて 690℃ 以下、液相温度における粘度はすべて 0.5 Pa・s 以上であった。

以上のことから、本発明のフッ燐酸塩ガラスは肉厚が薄く、色も改善され耐候性、耐失透性が優れており、液相温度における粘度が 0.5 Pa・s 以上と優れた成形性を備えている。



## 【0101】

## 比較例 3、4

液相温度における粘度が  $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満のガラスを 2 種類、実施例 15～19 と同様に溶解し、攪拌して脱泡、均質化を行った後、所定形状に成形した。得られたガラス成形体をガラス転移点付近に加熱したアニール炉に移し、室温まで徐冷し、得られたガラスからテストピースを切り出して評価した。2 種類のガラスの組成ならびに評価結果を比較例 3、4 として表 6～表 9 に示す。これらの表より明らかなように両比較例のガラスとも所望の透過率特性が得られず、液相温度が  $800^\circ\text{C}$  以上と高かった。

## 【0102】

【表 6】

		組 成							
		カチオン成分(カチオン%)							
		$\text{P}^{5+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
実施例	15	28.34	11.38	23.51	7.48	4.01	8.44	6.16	5.28
	16	28.82	11.20	23.14	7.36	3.94	8.31	6.06	5.20
	17	28.82	13.94	23.26	7.40	3.07	6.46	4.70	4.03
	18	28.19	11.32	23.36	4.75	3.97	8.39	6.11	5.23
	19	28.21	14.00	23.33	7.43	4.00	8.37	6.11	5.23
比較例	3	41.41	0.03	20.34	0.00	14.20	7.34	5.50	10.09
	4	38.54	10.59	20.83	0.00	4.29	9.08	9.11	3.38

## 【0103】

【表 7】

		組 成						
		カチオン成分(カチオン%)				アニオン成分(アニオン%)		
		$\text{Zn}^{2+}$	$\text{R}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	カチオン合計	$\text{F}^-$	$\text{O}^{2-}$	アニオン合計
実施例	15	2.06	25.95	3.34	100.00	39.91	60.09	100.00
	16	2.67	26.17	3.29	100.00	39.91	60.09	100.00
	17	5.34	23.61	2.96	100.00	40.94	59.06	100.00
	18	5.36	29.07	3.33	100.00	40.87	59.13	100.00
	19	0.00	23.71	3.33	100.00	40.77	59.23	100.00
比較例	3	0.00	37.13	1.09	100.00	19.78	80.22	100.00
	4	0.00	25.86	4.18	100.00	25.69	74.31	100.00

## 【0104】

【表 8】

		表8		
		液相温度 における 粘度 (Pa·s)	液相温度 LT(°C)	耐候性
実施例	15	0.65	670	やけなし
	16	0.88	670	やけなし
	17	1.83	670	やけなし
	18	0.65	670	やけなし
	19	0.52	690	やけなし
比較例	3	0.10	830	やけなし
	4	0.05	920	やけなし

【0105】

【表 9】

		透過率特性							
		厚み( $\lambda_{50}$ = 615nm) (mm)	厚み( $\lambda_{50}$ =615nm)にお ける透過率			厚み0.5 mmにお ける $\lambda_{50}$ (nm)	厚み0.5mmでの透過率		
			波長400 nmでの 透過率 (%)	波長600 nmでの 透過率 (%)	波長1200 nmでの 透過率 (%)		波長400 nmでの 透過率 (%)	波長600 nmでの 透過率 (%)	波長1200 nmでの 透過率 (%)
実施例	15	0.49	85.5	58.8	18.7	609	84.2	55.5	14.2
	16	0.50	85.2	58.2	10.2	613	85.2	58.2	10.2
	17	0.50	84.8	57.8	11.2	613	84.8	57.8	11.2
	18	0.50	82.5	58.3	13.2	613	82.5	58.3	13.2
	19	0.48	88.1	57.0	16.3	608	86.2	53.2	11.8
比較例	3	-	-	-	-	590	77.8	46.8	5.2
	4	-	-	-	-	592	58.0	37.0	4.4

【0106】

## 実施例 20

実施例 16～19の近赤外光吸収ガラスが得られる清澄、均質化された熔融ガラスを、670～710℃にて白金合金製のパイプから一定流量で連続的に鋳型に流し込み、一定板厚、板幅のガラス板を成形した。成形されたガラス板を鋳型側面の開口部から一定スピードで引き出し、アニール炉へ移送し、徐冷した。板状のガラス成形体を観察したところ、失透ならびに脈理は認められず、良好な品質な成形体を得られたことを確認した。

【0107】

徐冷されたガラス成形体を薄板状に切断加工し、両面に光学研磨を施して厚み0.5mm付近で波長615±10nmにおいて透過率50%となる厚みの近赤

外光吸収素子を作製した。次に、板状に加工された水晶と 2 枚の BK-7 からなる薄板ガラスを準備し、それぞれの両面に光学研磨を施した。そして、近赤外光吸収素子、水晶、BK-7 製薄板ガラス 2 枚の順に積層されるように光学研磨された面で各薄板を貼り合わせ、最外表面に光学多層膜を設けて近赤外光吸収フィルターを作製した。このフィルターを固体撮像素子の受光面前側に配置して撮影された画像を観察した結果、良好な色補正がなされていることを確認した。

#### 【0108】

##### 比較例 5

比較例 3、4 のガラスが得られる熔融ガラスを、830～930℃にて実施例 20 と同じように鋳型に流し込んでガラス成形体を成形した。ガラスの失透が防止されるよう注意しつつ成形を行ったが、ガラス成形体には成形時のガラスの対流に起因すると思われる脈理が認められた。

#### 【0109】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、ガラスの厚みを薄くでき、耐候性、成形性、あるいは耐失透性などに優れる近赤外光吸収ガラスを提供することができる。また、本発明によれば、有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、フィルターの厚みを薄くでき、耐候性や耐失透性などに優れる近赤外光吸収素子ならびに近赤外光吸収フィルターを提供することができる。

さらに、本発明によれば、上記近赤外光吸収ガラスからなる高品質なガラス成形体を、成形性よく製造する方法を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

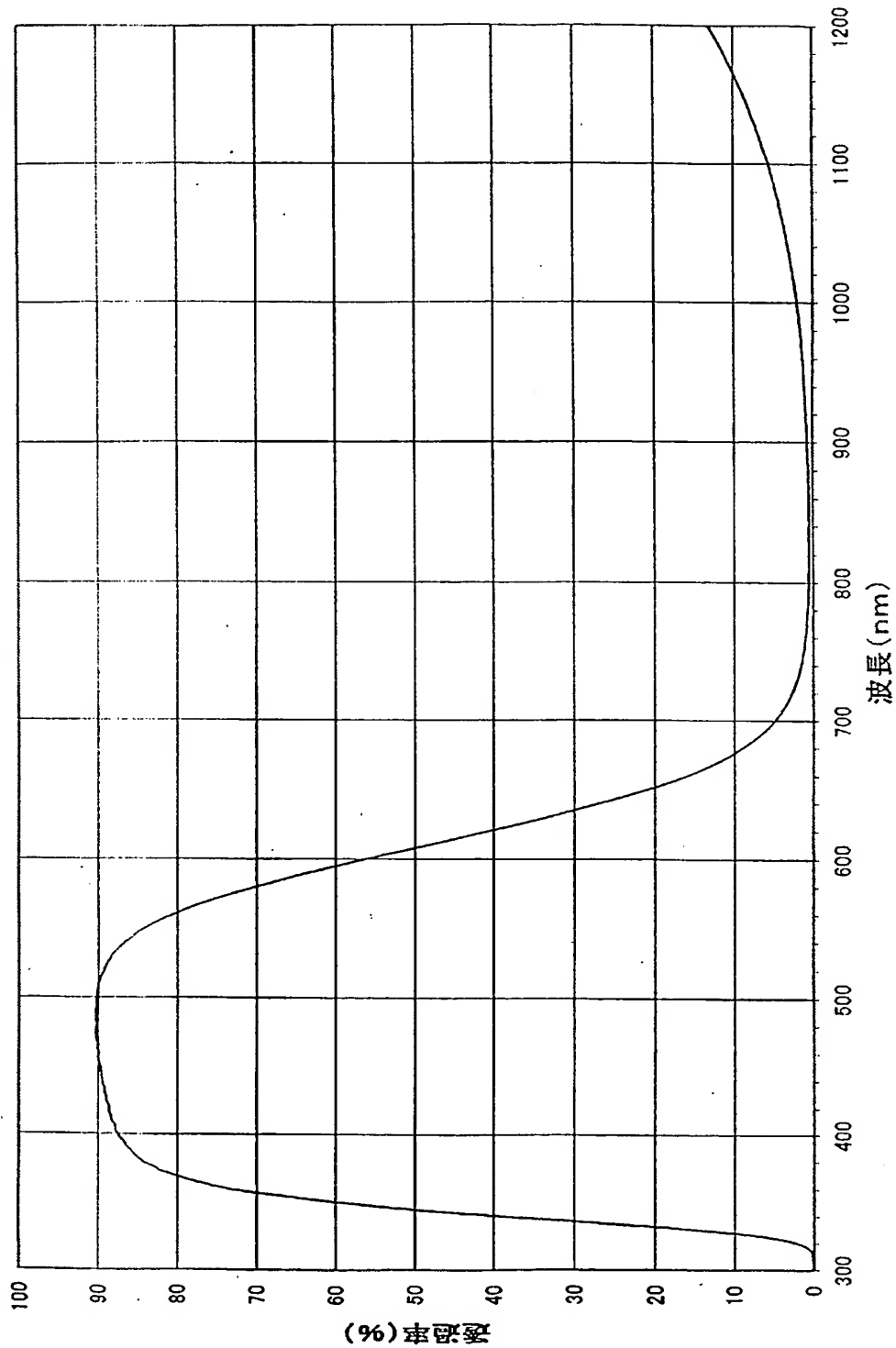
##### 【図 1】

本発明の近赤外光吸収ガラスの 1 例の分光透過率曲線を示すグラフである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、ガラスの厚みを薄くすることができ、かつ耐候性や成形性に優れた近赤外光吸収ガラスおよび該ガラスからなる近赤外光吸収素子と該ガラスを用いた近赤外光吸収フィルターを提供する。

【解決手段】 特定の組成のカチオン成分を含むと共に、アニオン成分としてF<sup>-</sup>およびO<sup>2-</sup>を含む近赤外光吸収ガラス、あるいは厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの分光透過率において、透過率50%を示す波長が630nm未満、この波長よりも長波長側の透過率が50%未満、前記波長よりも短波長側の透過率が50%超であって、液相温度における粘度が0.5Pa・s以上である近赤外光吸収ガラス、これらのガラスからなる近赤外光吸収素子、および前記ガラスからなるガラス板を備えた近赤外光吸収フィルターである。

【選択図】 なし

特願 2002-238065

出願人履歴情報

識別番号

[000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
氏 名 ホーヤ株式会社
2. 変更年月日 2002年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
氏 名 HOYA株式会社